

Признаки структурного беспорядка сегнетоэлектрика KD_2PO_4 в кинетике поляризации

© В.В. Гладкий, В.А. Кириков

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук,
117333 Москва, Россия

E-mail: el_mech@ns.crys.ras.ru

(Поступила в Редакцию 30 мая 2000 г.)

В медленно изменяющемся и постоянном электрических полях обнаружены особенности поляризации кристалла дидейтерофосфата калия, являющиеся признаком структурного беспорядка, характерного для неоднородных систем. По данным регистрации и феноменологического анализа деполяризации кристалла построены непрерывные спектры распределения времени релаксации. Показано, что спектры имеют аномальные ширину и изменение с температурой, свидетельствующее о трансформации потенциальных барьеров для доменных стенок.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 99-02-17303).

Кристалл KD_2PO_4 (DKDP) привлекает большой интерес в течение многих десятилетий благодаря ярко выраженным аномальным физическим свойствам и возможности их использования на практике [1]. Кристалл претерпевает фазовый переход 1-го рода, температура T_C которого растет с увеличением концентрации дейтерия. В области T_C его физические свойства описываются теорией Ландау–Гинзбурга–Девоншира, причем между экспериментальными и расчетными данными для поляризации имеется даже удовлетворительное количественное согласование. Существенно, что все особенности поляризации, характерные для сегнетоэлектриков, в которых она является параметром порядка, отчетливо наблюдаются только в медленно изменяющихся (квазистатических) электрических полях [2].

В настоящем сообщении приводятся экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что в полярной фазе кристаллов DKDP существует структурный беспорядок, проявляющийся в особенностях кинетики поляризации и деполяризации, а при некоторой температуре вдали от фазового перехода инфранизкочастотные спектры распределения времени релаксации имеют аномалию.

1. Методика эксперимента

Кристалл DKDP хорошего оптического качества получен методом скоростного выращивания [3]. Исследование таких кристаллов методом рентгеновской топографии свидетельствует о достаточно высокой структурной однородности [4]. Содержание дейтерия составляет 96.5%, а температура фазового перехода $T_C = 218.5$ К.

Измерение поляризации P кристалла проводилось автоматически компенсационным электрометрическим методом на установке, подробное описание которой приводится нами в [5]. Петля диэлектрического гистерезиса зависимости P от электрического поля E регистрировалась

при ступенчатом изменении E с шагом 12 В, длительностью 40 с и периодом ~ 1 Н, а релаксация P — при резком включении и выключении E в течение 190 мин. Диэлектрическая проницаемость измерялась стандартным методом с помощью емкостного моста на частоте 1 кГц.

Образец кристалла имел форму прямоугольной пластины размером $3 \times 4 \times 0.3$ мм, вырезанной перпендикулярно полярной оси. Большие грани пластины шлифовались и покрывались электропроводящей серебряной пастой. Погрешность стабилизации температуры в криостате не превышала 0.03 К.

2. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены квазистатические петли диэлектрического гистерезиса $P(E)$ для трех полных циклов изменения поля E (а), зависимость диэлектрической проницаемости ϵ от E (б) и релаксация поляризации P в поле E , величина которого меньше полуширины петли гистерезиса (с). Петли не имеют прямоугольной формы, насыщение P (и ϵ) в использованном нами интервале полей слабо выражено, заметно небольшое несовпадение траекторий P для первых двух окислов, которые затем с удовлетворительной точностью начинают повторяться. Релаксация P в сколь угодно малом поле E имеет две стадии: скачок P и последующее плавное изменение P . Первая стадия — быстрое надбарьерное движение доменных границ. Вторая — медленный термоактивационный процесс. Аналогичная эволюция P со временем наблюдается в полярной фазе при любых значениях E и при всех температурах вплоть до 150 К. Последнее обстоятельство свидетельствует о том, что в исследованном кристалле DKDP в отличие, например, от TGS [6] нет определенного значения коэрцитивного поля E_c , а существует непрерывный спектр распределения E_c . В результате при включении E в процессе быстрой поляризации принимает участие только часть кристалла,

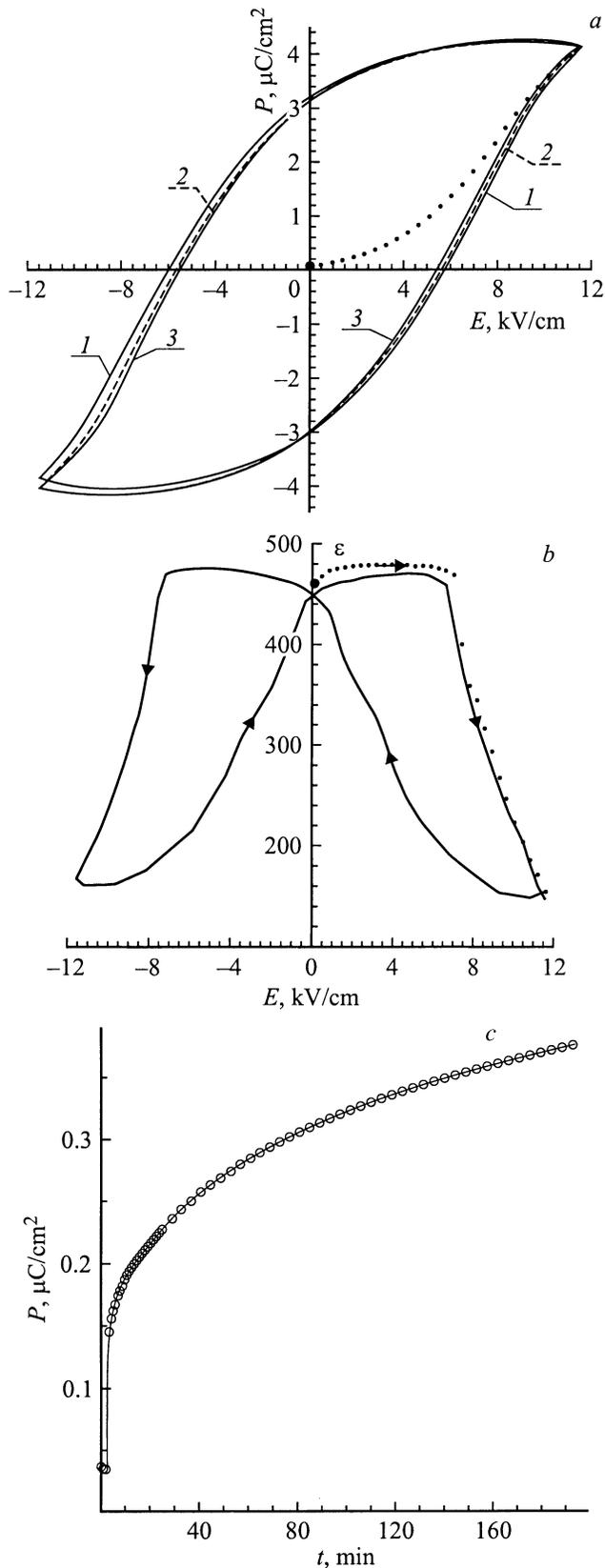


Рис. 1. Петли диэлектрического гистерезиса зависимостей поляризации P (a), диэлектрической проницаемости ϵ (b) и релаксация P в поле $E = 0.8 \text{ kV}/\text{cm}$ (c) для кристалла DKDP. $T = 217.9 \text{ K}$. Цифрами 1, 2, 3 обозначен порядок следования циклов изменения P .

объем которой увеличивается с ростом E . Подобная ситуация наблюдалась нами в кристалле Rb_2ZnCl_4 , у которого неоднородность структуры, по-видимому, связана со случайным внутренним электрическим полем, искажающим локальные симметричные двухминимумные функции свободной энергии от P [6]. Отметим также, что отсутствие определенного E_c у кристалла влияет на форму петель гистерезиса зависимостей P и ϵ от E : первая имеет восходящую и спадающую ветви P с заметным наклоном (с конечной производной dP/dE) вместо скачка P , а вторая — широкие плато вместо острых максимумов ϵ в том же интервале поля E (рис. 1, a, b). Иначе говоря, очевидно, что область относительно быстрой реполяризации кристалла существенно размыта в довольно широком интервале значений квазистатического поля E .

Медленная термоактивационная стадия релаксации поляризации DKDP следует универсальному степенному закону

$$p = (P_e - P(t)) / (P_e - P_0) = 1 / (1 + t/a)^n, \quad (1)$$

где P_e — равновесная, P_0 — начальная поляризация, $P(t)$ — поляризация в момент времени t , a и n — свободные параметры. Закону (1) соответствует нормированная функция распределения времени релаксации τ

$$f(\tau) = [1/a\Gamma(n)](a/\tau)^{1+n} \exp(-a/\tau), \quad (2)$$

где $\Gamma(n)$ — гамма-функция, $\int_0^\infty f(\tau) d\tau = 1$. Максимуму функции (2) $f_{\max}(\tau)$ отвечает $\tau_m = a / (1 + n)$ [6].

Функция $f(\tau)$ в принципе может дать информацию о спектрах распределения потенциальных барьеров для центров релаксации (доменных стенок). Далее приводятся результаты регистрации кинетики деполяризации и восстановления по этим экспериментальным данным функций $f(\tau)$ в области температуры T_0 полярной фазы кристалла, где ϵ имеет слабо выраженную аномалию — точку перегиба. На рис. 2 представлена температурная зависимость ϵ , максимум которой соответствует фазовому переходу $T_C = 218.5 \text{ K}$, а интересующая нас область и аномальная точка T_0 выделены соответственно прямоугольной рамкой и стрелкой. Светлые кружки — ϵ при охлаждении кристалла, черные — при нагревании. Процедура поляризации и последующей деполяризации поясняется на вставке, где показана временная зависимость P . В точках 1 и 3 включается напряжение соответственно 100 и 200 В. Между точками 2, 3 и 4, 5 идет медленная поляризация. В точке 5 выключается напряжение на образце ($E = 3.3 \text{ kV}/\text{cm}$) и начинается деполяризация сначала скачком до точки б, а затем медленно по термоактивационному механизму, анализ которого проводится с помощью соотношений (1) и (2). Скачки P на графике являются еще одной иллюстрацией отмеченного выше отсутствия определенного коэрцитивного поля в исследованном кристалле.

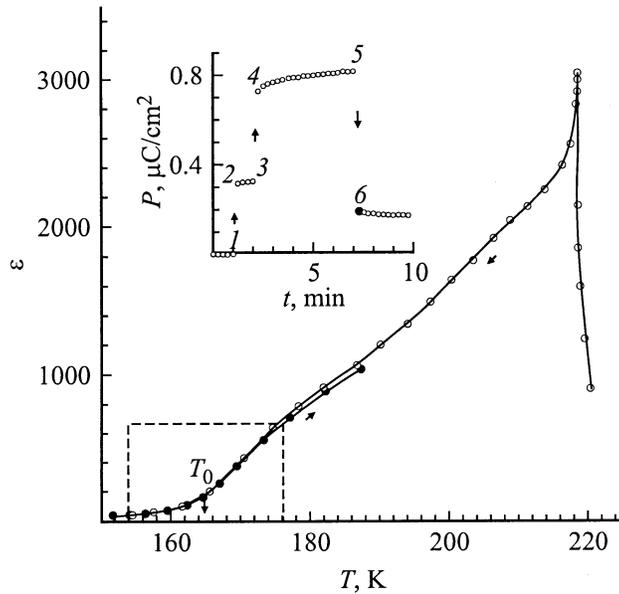


Рис. 2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ кристалла DKDP. Светлые кружки — охлаждение, черные — нагревание кристалла. На вставке — изменение поляризации P со временем t при включении (точки 1, 3) и выключении (точка 5) электрического поля $E = 3.3 \text{ kV/cm}$ перед регистрацией деполяризации.

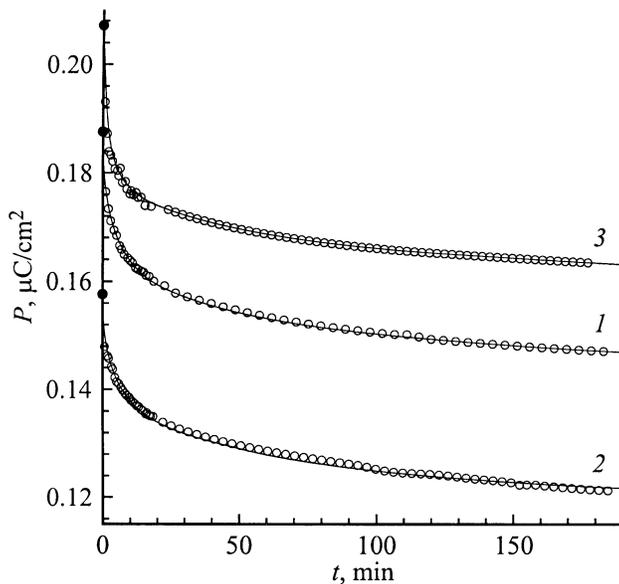


Рис. 3. Деполяризация кристалла DKDP при различных температурах T, K : 1 — 153.25, 2 — 164.91, 3 — 167.58. Кружки — экспериментальные данные, сплошные линии — расчет.

Примеры кривых медленной деполяризации для трех температур показаны на рис. 3. Начальные точки (черные кружки) соответствуют точке 6 на вставке рис. 2. Светлые кружки — экспериментальные данные. Сплошные линии — расчет по формуле (1). Для всех

кривых предшествующие медленному процессу скачки $\Delta P \approx 0.6 \text{ μC/cm}^2$, а равновесные значения поляризации $P_e \approx 0$. Спектры $f(\tau)$, построенные по формуле (2) с параметрами a и n , полученными при аппроксимации экспериментальных данных степенной зависимостью (1), приведены на рис. 4. Значения a и n , наиболее вероятно времени $\tau_m = a/(1+n)$ и площади $S = \int_{\tau_1}^{\tau_2} f(\tau) d\tau$, где τ_1, τ_2 — минимальное и максимальное времена релаксации, соответствующие значениям $f(\tau) = 0.1 f_{\text{max}}(\tau)$, указаны в таблице.

Ошибки значений параметров, определенные так же, как в [6], равны $|\delta a/a| = |\delta P/P_0|(1+t_m/a)/n(t_m/a) \approx (1/n)|\delta P/P_0| \approx 0.05$; $|\delta n/n| = [1/n \ln(t_m/a)]|\delta P/P_0| \approx 0.01$; $|\delta \tau_m/\tau_m| = |\delta a/a| + |\delta(1+n)/(1+n)| \approx 0.06$. Здесь $t_m \approx 190 \text{ min}$ — максимальное время регистрации $P(t)$, $\delta P = 3.2 \cdot 10^{-4} \text{ μC/cm}^2$, $P_0 \approx 0.16 \text{ μC/cm}^2$, $|\delta P/P_0| = 0.002$. Приведенные в таблице малые значения $S \approx 0.1$ означают, что основная часть (≈ 0.9) релаксирующих областей должна иметь очень малые и большие времена τ . Большие τ в эксперименте непосредственно не регистрируются и являются результатом экстраполяции данных измерения.

Нетрудно проверить, что малые значения показателя степени n в (1) (см. таблицу) указывают на возможность удовлетворительной аппроксимации экспериментальных данных в достаточно большом временном интервале также логарифмической зависимостью. Действительно, при $n \ll 1$ безразмерную поляризацию $p(t)$ в выражении (1) приближенно можно представить в виде

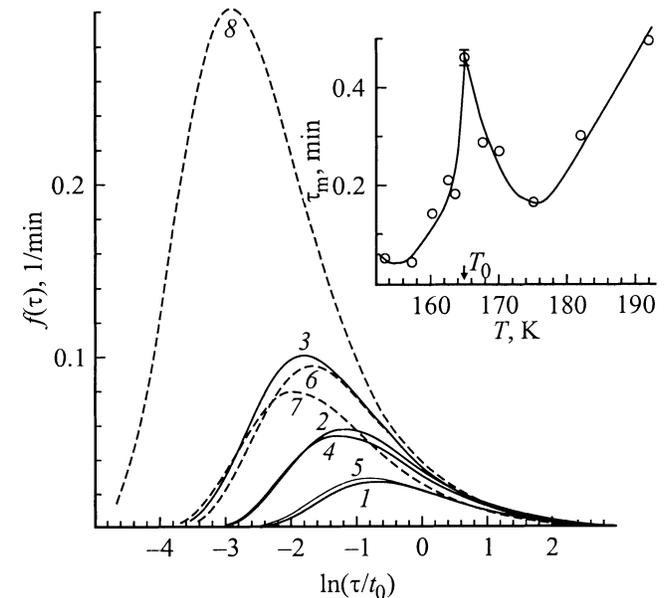


Рис. 4. Спектры $f(\tau)$ распределения времени релаксации τ при деполяризации кристалла DKDP для различных температур T, K : 1 — 192.09, 2 — 182.07, 3 — 175.07, 4 — 167.58, 5 — 164.91, 6 — 163.56, 7 — 160.24, 8 — 153.25. На вставке — температурная зависимость наиболее вероятного значения τ_m , соответствующего максимуму функции $f(\tau)$, $t_0 = 1 \text{ min}$.

Параметры спектров распределения времени деполяризации кристалла DKDP

T, K	192.1	182.1	175.1	167.6	164.9	163.6	160.2	153.2
a, min	0.52	0.32	0.17	0.3	0.48	0.19	0.15	0.06
n	0.038	0.049	0.046	0.043	0.037	0.048	0.032	0.044
τ_m, min	0.5	0.303	0.165	0.287	0.46	0.183	0.144	0.053
S	0.09	0.12	0.12	0.07	0.09	0.12	0.08	0.11

$p(t) \simeq 1 - n \ln(1 + t/a)$, а распределение $f(\tau)$ — в виде функции, отличной от нуля только в области, ограниченной некоторыми конечными значениями τ . Возможность аппроксимации $p(t)$ логарифмической зависимостью является по-видимому, характерной для многих неоднородных систем с медленной релаксацией (см., например, [7]).

Спектр распределения $f(\tau)$ в области точки T_0 изменяется с температурой немонотонно. При охлаждении кристалла спектр сначала смещается в область малых τ , затем — в область больших и опять малых τ . Представление об аномальном изменении $f(\tau)$ дает температурная зависимость наиболее вероятного времени релаксации τ_m (вставка на рис. 4). Видно, что τ_m имеет четко выраженный максимум в той же точке T_0 , в которой температурная зависимость ε имеет точку перегиба. Вертикальной линией на рисунке показана максимальная ошибка определения τ_m при $T = T_0$. При других температурах ошибка в несколько раз меньше. Очевидно, что спектр $f(\tau)$ в соответствии с законом Аррениуса [5] связан со спектром распределения потенциальных барьеров для центров релаксации (в частности, доменных стенок). Однако механизм, который лежит в основе аномального температурного поведения такого спектра, остается пока неясным.

Таким образом, исследование кинетики поляризации в большом интервале времени в отличие от методов измерений в относительно высоком частотном диапазоне позволяет выявить особенности свойств макроскопической структуры полярного материала с долгоживущими метастабильными состояниями. Для исследованных кристаллов DKDP главными такими особенностями являются неповторяемость нескольких первых циклов петель диэлектрического гистерезиса, отсутствие определенного коэрцитивного поля и очень широкий спектр времен релаксации поляризации. Аналогичные признаки структурного беспорядка отмечались нами ранее (в более ярко выраженном виде) в существенно неоднородном материале — релаксоре SBN [8]. Возможно, что такая особенность структуры является общей для многих реальных кристаллов.

Авторы признательны А.Е. Волошину за предоставленные кристаллы.

Список литературы

- [1] М. Лайнс, А. Гласс. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Мир, М. (1981). 736 с.
- [2] Е.В. Сидненко, В.В. Гладкий. Кристаллография **17**, 5, 978 (1972).
- [3] N.P. Zaitseva, L.N. Rashkovich, S.N. Bogatyreva. J. Crystal Growth **148**, 272 (1995).
- [4] I.L. Smolsky, A.E. Voloshin, N.P. Zaitseva, E.B. Rudneva, H. Klapper. Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. **A357**, 2631 (1999).
- [5] В.В. Гладкий, В.А. Кириков, С.В. Нехлюдов, Е.С. Иванова. ФТТ **39**, 11, 2046 (1997).
- [6] В.В. Гладкий, В.А. Кириков, Е.С. Иванова, С.В. Нехлюдов. ФТТ **41**, 3, 499 (1999).
- [7] С. Крупичка. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. Т. 2. Мир, М. (1976). 504 с.
- [8] В.В. Гладкий, В.А. Кириков, С.В. Нехлюдов, Т.Р. Волк, Л.И. Ивлева. Письма в ЖЭТФ **71**, 1, 38 (2000).